

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-85030

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>C 03 C 25/02  
C 09 D 3/727

識別記号

P D Z  
P G Z

庁内整理番号

B-8017-4G  
A-7224-4J  
B-7224-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光学ガラスファイバー二次被覆用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-226513

⑯ 出 願 昭61(1986)9月25日

⑰ 発 明 者 葉 山 和 秀 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化ファイン株式会社  
開発研究所内

⑱ 発 明 者 細 川 範 孝 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化ファイン株式会社  
開発研究所内

⑲ 発 明 者 加 藤 久 義 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化ファイン株式会社  
開発研究所内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光学ガラスファイバー二次被覆用樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

1). (A)成分：分子量が500～5000のポリオールとポリイソシアネートと水酸基を有するアクリレートを反応させて得られるウレタンアクリレート、

(B)成分：ポリイソシアネートと水酸基を有するアクリレートを反応させて得られるジアクリレート

(C)成分：ジシクロペンテニルアクリレート、ベンジルアクリレート

(D)成分：N-ビニルピロリドン

上記各成分を、(A)成分と(B)成分の重量比(A)/(B)=4～0.5、(A)成分と(B)成分の和が光硬化性樹脂中に占める割合が70～90重量%、(C)成分と(D)成分の和が光硬化性樹脂中に占める割合が10～30重量%、(D)成分の光硬化性樹脂中に占める割合

が0～10重量%で含有する光硬化性樹脂を主剤とし、これに光開始剤を含有させてなる紫外線により硬化しうる光学ガラスファイバー二次被覆用樹脂組成物。

2). (A)成分であるウレタンアクリレートを構成するポリオールが次の(イ)乃至(ハ)の化合物より選ばれたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光学ガラスファイバー二次被覆用樹脂組成物。

(イ)炭素数が2～4のアルキレンオキサイドの重合体、またはこれらアルキレンオキサイドの共重合体であるポリエーテルポリオール、

(ロ)脂肪族アミンまたは多価アルコールへのエチレンオキサイドまたは/およびプロピレンオキサイドの付加物、

(ハ)ポリエステルポリオール。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は紫外線で硬化させることにより、常温

で5,000 kg/cm<sup>2</sup>以上のヤング率を有し、低温での伸びが10%以上あり、かつ吸水率が低い皮膚と与える光伝送用光学ガラスファイバー二次被覆用樹脂組成物に関するものである。

〔従来技術〕

光伝送に用いられる光学ガラスファイバー（以下、光ファイバーという）の被覆は、通常、低ヤング率材料の内層と高ヤング率材料の外層とからなる2層となっており、それぞれ、一次被覆、二次被覆と呼ばれている。

二次被覆は光ファイバーに対する外部からの影響（応力や水）に対し光ファイバーを保護するため用いられるが、従来この二次被覆材料としては押出し成形によるナイロンが用いられてきた。

最近、伝送媒体である光ファイバーの価格低減が求められ、一次被覆材料とともに二次被覆材料も、低価格かつ光ファイバーの高速製造が可能な紫外線硬化性樹脂が種々検討されてきている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

外部からの影響に対し光ファイバーを保護する

ため二次被覆材料は常温（20℃）でのヤング率（2.5%モジュラス）が5,000 kg/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましいが、紫外線硬化性樹脂でヤング率を5,000 kg/cm<sup>2</sup>以上にすると低温（-30℃）での伸びが10%未満になりもろくなる欠点があった。

この欠点を改良するため、N-ビニルピロリドンと配合し、高ヤング率でかつ低温での伸びを確保することが行なわれているが、N-ビニルピロリドンの使用量が多くなると皮膚の吸水率が大きくなる問題があった。

〔問題点を解決する具体的手段〕

本発明は、常温（20℃）で5,000 kg/cm<sup>2</sup>以上のヤング率を有し、低温での伸びが10%以上あり、かつ吸水率の低い紫外線で硬化する光ファイバーの二次被覆用樹脂組成物を提供することを目的とする。

即ち、本発明は、

(A) 成分：分子量が500～5,000のポリオールとポリイソシアネートと水酸基を有するアク

リレートを反応させて得られるウレタンアクリレート

(B) 成分：ポリイソシアネートと水酸基を有するアクリレートを反応させて得られるジアクリレート

(C) 成分：ジシクロペンテニルアクリレート、ベンジルアクリレート

(D) 成分：N-ビニルピロリドン

上記各成分を、(A)成分と(B)成分の重量比(A)/(B)=4～0.5、(A)成分と(B)成分の和が光硬化性樹脂中に占める割合が70～90重量%、(C)成分と(D)成分の和が光硬化性樹脂中に占める割合が10～30重量%、(D)成分が光硬化性樹脂中に占める割合が0～10重量%で含有する光硬化性樹脂を主剤とし、これに光開始剤を含有させてなる紫外線により硬化しうる光学ガラスファイバー二次被覆用樹脂組成物を提供するものである。

本発明において、(A)成分のウレタンアクリレートの原料の分子量が500～5,000のポリオ

ールとしては、次の(イ)乃至(ハ)のポリオールが挙げられる。

(イ) 炭素数が2～4のアルキレンオキシドの重合体、またはこれらの二種以上のアルキレンオキシドの共重合体であるポリエーテルポリオール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリイソブチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、テトラヒドロフランとプロピレンオキシドの共重合体。

(ロ) 脂肪族アミンまたは多価アルコールへのエチレンオキシドまたは／およびプロピレンオキシドの付加物、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン等のアミンまたはトリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールにエチレンオキシドまたは／およびプロピレンオキシドを付加したもの。

(ハ) ポリエステルポリオール、例えば、アジビ

ン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールの縮重合体、 $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトン。

これらポリオール分子量は、本発明の組成物を紫外線で硬化させたものの常温でのヤング率と低温での伸びの面から500～5,000が好ましい。分子量が500未満では低温での伸びが10%未満となり、また分子量が5,000を超えると常温でのヤング率が5,000 kg/cm<sup>2</sup>未満となり好ましくない。

次に、(A)成分および(B)成分の原料のポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、およびこれらの混合物が挙げられる。

でもよく、50～110℃で必要に応じ1～20時間反応する。

次に、(B)成分のジアクリレートは、ポリイソシアネートのNCO基をd、水酸基を有するアクリレートのOH基をeとすると、これらをe/d=約1の割合で用い、50～110℃で必要に応じ1～20時間反応することにより合成される。

これらウレタンアクリレートおよびジアクリレートの反応に際し、たとえば1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン、オクトエ酸ナズ、ジブチルスズジラウレートのようなイソシアネートの反応触媒や、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジンのようなアクリロイル基の重合禁止剤を添加してもよい。

本発明において、(A)成分のウレタンアクリレートは低温での伸びを維持するために用いられ、(B)成分のジアクリレートは低温での伸びを損わず常温でのヤング率を上げるために用いられる。このため、(A)成分と(B)成分の重量比〔(A)/(B)〕を4～0.5とすることにより、温度変化に

次に、(A)成分および(B)成分の水酸基を有するアクリレートとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレートおよびこれらの混合物が挙げられる。

そして、(A)成分のウレタンアクリレートは、ポリオールのOH基をa、ポリイソシアネートのNCO基をb、水酸基を有するアクリレートのOH基をcとすると、これらをa/c=1～3、(a+c)/b=1～1.2の割合で用い反応することにより合成される。

ウレタンアクリレートの合成方法としては、(1)ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートを反応させたのち、水酸基を有するアクリレートを反応する方法、(2)ポリイソシアネートと水酸基を有するアクリレートを反応したのちポリエーテルポリオールを反応する方法、および(3)ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートと水酸基を有するアクリレートを同時に反応する方法のいずれ

に対するヤング率変化(ヤング率の温度依存性)の少ない樹脂が得られ、常温でのヤング率が5,000以上で、低温で10%以上の伸びを確保することができる。(A)成分と(B)成分の重量比が4を超えると皮膜のヤング率が常温で5,000 kg/cm<sup>2</sup>未満となるし、重量比が0.5未満では低温での伸びが10%未満となり好ましくない。

次に、(C)成分のジシクロペンチルアクリレート、ベンジルアクリレート、および(D)成分のN-ビニルピロリドン、ウレタンアクリレートとジアクリレートで得られる常温でのヤング率および低温での伸びを損うことなく粘度を低下するために用いられる。

ウレタンアクリレート、ジアクリレートとこれらモノマーとの配合割合は、光硬化性樹脂中、(A)成分と(B)成分の和で70～90重量%、(C)成分と(D)成分の和で10～30重量%が好ましい。(C)成分と(D)成分の和が10重量%未満では粘度低下が少なく、また30重量%を超えると低温での伸びが10%未満となり好ましくない。また、

(D)成分は光硬化性樹脂中、0～10重量%が好ましく、10重量%を超えると硬化物の吸水率が3%を超え、好ましくない。

次に、光開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどが挙げられる。

これら光開始剤の使用量は、光硬化性樹脂に対して0.1～10重量部、好ましくは1～5重量部である。

この発明の光ファイバー二次被覆用樹脂組成物は、以上の成分のほか、必要に応じて貯蔵時の熱による重合を禁止する目的で熱重合禁止剤(ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、

ベンゾキノン、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジンなど)、塗膜物性の改良のため本組成物に溶解する熱可塑性樹脂(ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂)や有機けい素化合物、界面活性剤などの各種添加剤を配合してもよい。

この発明の光ファイバー二次被覆用樹脂組成物を用いて実際に光ファイバーを被覆するには、従来公知の方法(特開昭58-22638号、DT2.459.320号)に準じて行えばよく、光ファイバーの表面に一次被覆用樹脂組成物を塗布し紫外線を照射して重合硬化させた後、本発明の二次被覆用樹脂組成物を塗布し紫外線を照射して重合硬化させればよい。

以下、ウレタンアクリレートおよびジアクリレート製造例、実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明する。なお、例中の部は特に注をしない限り、重量基準である。

#### ウレタンアクリレート製造例

プロピレンオキサイド(90モル%)と、エテ

レンオキサイド(10モル%)とのブロック共重合体である分子量2,100のポリエーテルポリオール78.0部と、2,4-トリレンジイソシアネート80%と2,6-トリレンジイソシアネート20%の混合物12.9部とをジブチルスズジラウレート0.02部の存在下、80℃で2時間反応させた後、2-ヒドロキシエチルアクリレート9.1部とハイドロキノンモノメチルエーテル0.05部を添加し、さらに80℃で3時間反応させてウレタンアクリレートを得た(このウレタンアクリレートを「化合物A」という。 )。

以下、同様にして、表1に示す配合を用いて各種のウレタンアクリレートを得た。(以下、それぞれ「化合物B、C、DおよびE」という。 )。

(以下余白)

表 1

ウレタンアクリレート		化合物 A	化合物 B	化合物 C	化合物 D	化合物 E
ポリオール	種類	PO (90モル%) EO (10モル%) の共重合体 分子量 2,100	トリメチロールプロシ のPO (80モル%) EO (20モル%) の 付加物 分子量 3,000	ポリテトラメチレン グリコール 分子量 870	ポリテトラメチレン グリコール 分子量 2,000	アジピン酸と 1,4 -ブタンジオールの 縮重合体 分子量 1,000
	使用量	78.0 部	74.4 部	55.8 部	74.4 部	71.7 部
ポリイソシアネート	種類	TDI	IPDI	IPDI	IPDI	TDI
	使用量	12.9 部	16.5 部	28.5 部	16.5 部	18.7 部
水酸基を有する アクリレート	種類	HEA	HEA	HEA	HEA	HPA
	使用量	9.1 部	9.1 部	15.7 部	9.1 部	9.6 部

(注)

PO : プロピレンオキサイド  
 EO : エチレンオキサイド  
 TDI : トリレンジイソシアネート  
 IPDI : イソホロンジイソシアネート  
 HEA : ヒドロキシエチルアクリレート  
 HPA : ヒドロキシプロピルアクリレート

各ウレタンアクリレート合成時には、ジブチルスズジラウレート 0.02 部、  
 ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.05 部を使用。

## ジアクリレート製造例

2,4-トリレンジイソシアネート 80%と、  
 6-トリレンジイソシアネート 20%の混合物  
 42.9 部と、2-ヒドロキシエチルアクリレート  
 57.1 部とを、ハイドロキノンモノメチルエー  
 テル 0.05 部の存在下、80℃で 4 時間反応させて  
 ジアクリレートを得た(このジアクリレートを「  
 化合物 F」という。)。

また、同様にして、イソホロンジイソシアネ  
 ート 48.9 部と、2-ヒドロキシエチルアクリレ  
 ート 51.1 部とを反応させて、ジアクリレート「化  
 合物 G」を得た。

## 実施例 1

ウレタンアクリレート「化合物 A」35 部と、  
 ジアクリレート「化合物 F」35 部と、ベンジ  
 ルアクリレート 30 部に、ベンジルジメチルケタ  
 ール 3 部を溶解混合し、粘度 6500 センチポイズ  
 (25℃)の光ファイバー用二次被覆材料を得た。

この被覆材料をガラス板上に 100μ になるよ  
 うに塗布し、出力 2kW、出力密度 80W/cm の高

圧水銀ランプを試料通過方向と垂直に設置した照  
 射装置を用い、光源下 9cm の位置においてコンベ  
 アスピード 10m/分で硬化させた。得られたフ  
 イルムの物性値を次に示す。

温度 ヤング率 (kg/cm<sup>2</sup>)\*1 伸び (%)

+20℃

-30℃

硬度 (ショア D)\*2

吸水率 \*3

\*1 : 以下ヤング率は 2.5%モジュラスとす  
 る。

\*2 : 20℃での測定値

\*3 : JIS K7209 (B法)による。

光ファイバー母材を 30m/分の線引速度で直  
 径 125μm の光ファイバーに紡糸した後、紡糸  
 工程に引続く工程において、ウレタンアクリレ  
 ート「化合物 A」80 部と、フェニルポリオキシエ  
 テンアクリレート 20 部に、ベンジルジメチル  
 ケタール 3 部を溶解混合して得られる粘度 9,900  
 センチポイズ (25℃)の光ファイバー用一次被

覆材料を光ファイバー表面に塗布し、線引方向に平行に設置した高圧水銀ランプ（出力 2 KW、出力密度 80 W/cm）2 灯で紫外線を照射して硬化させた。

ついで、前記二次被覆材料をさらに塗布し、同様に高圧水銀ランプ 2 灯で紫外線を照射して硬化させた。

被覆後の光ファイバーの外径は、一次被覆材 300  $\mu$ m、二次被覆材 900  $\mu$ m であり、表面は均一であつた。得られた光ファイバーは -40℃ まで伝送損失の増加は認められなかつた。

実施例 2～5、比較例 1～3

実施例 1 と同様にして、表 2 に示す配合の樹脂組成物の硬化フィルムの物性値と、これら樹脂組成物を用いた被覆光ファイバーの -40℃ までの伝送損失の増加についての結果を表 2 に示す。

なお、表 2 の樹脂組成物中には光開始剤は記載していないが、実施例 1 と同様ベンジルジメチルケタール 3 部を使用した。

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂組成物	ウレタンアクリレート (部)	A 35	B 30	C 50	D 36	E 55	A 60	B 20	C 50
	ジアクリレート (部)	F 35	F 45	G 25	G 44	G 20	G 10	F 70	G 25
	ジシクロペンチルアクリレート (部)	—	—	19	—	25	—	—	—
	ベンジルアクリレート (部)	30	20	—	16	—	30	20	—
	N-ビニルピロリドン (部)	—	5	6	4	—	—	5	25
粘 度 (cps)		6,500	7,500	7,800	6,200	10,200	3,200	12,800	3,900
ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> )		5,300	6,500	5,800	7,120	5,140	2,350	7,250	6,100
伸 び (%)		22	24	54	38	34	54	19	63
ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> )		13,600	14,530	13,250	12,810	13,070	7,410	18,110	13,430
伸 び (%)		12	14	15	16	18	25	4	14
ショア硬度 D		57	59	65	62	60	51	63	60
吸水率 (%)		1.9	2.4	2.2	2.0	1.5	2.5	2.1	13.0
-40℃ までの伝送損失増加		なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし

(A)成分と(B)成分の重量比(A)/(B)が4以上の比較例1では、常温(20℃)でのヤング率が5,000 kg/cm以下となつた。また、(A)/(B)が0.5以下の比較例2では、低温(-30℃)での伸びが10%以下となり、ヤング率(-30℃)も18110と大きな値となつた。このため、比較例2では-40℃までの伝送損失に増加が認められた。また、比較例3では、N-ビニルピロリドンが10%以上含有されるため、吸水率が13.0%と大きな値となつた。

特許出願人 三菱油化フアイン株式会社

代理人 弁理士 長谷正久

代理人 弁理士 山本隆也